

土壤中活性镍变化的动力学及其应用*

涂 从

(中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室, 南京 210008)

摘 要

研究了镍在6种不同性质土壤中活性变化的动力学。结果表明,土壤活性镍随时间变化的规律可用双常数速率方程($y = ky_0 t^{1/m}$)很好地加以描述。参数 k 反映了变化过程的速率,即 k 值愈大者,其变化的速率愈小。 k 值与土壤pH、CEC呈极显著负相关,而与土壤镍向植物体的迁移能力呈正相关。此外,探讨了该方程的实际应用。

关键词 活性镍, 动力学, 土壤

随着时间的推移,活性态重金属进入土壤后,将向稳定态方向转化,使其活性降低,表现为随时间的推延重金属对植物的毒性减轻,土壤环境容量升高。因此,污染程度不大的土壤经过数年休闲后,往往可转变为正常土壤。然而,活性态重金属进入土壤后,其活性随时间的变化规律如何?与土壤性质又有何关系?这些问题的了解对于土壤污染的防治与改良有着重要意义。

镍是一种对动植物皆有毒害的重金属。研究表明,活性镍是指土壤中水溶态和交换态镍,也包括一部分碳酸盐态和有机态镍,0.05mol/L CaCl₂提取镍能很好地反映土壤镍的活度特征^[1]。因此,本文以0.05mol/L CaCl₂(中性)提取镍作为活性镍,研究镍在6种不同性质土壤中活性变化的动力学规律,并探讨了这一规律的实际应用。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

土壤采自四川宜宾、乐山、遂宁、重庆北碚等地紫色砂岩、泥页岩发育的紫色土,共6个样品。土壤pH值以1:2.5土水比悬液、电位法测定;有机质用重铬酸钾法测定;CaCO₃含量用气量法测定;CEC用加和法测定(即土壤胶体表面各种交换性阳离子的总和);粘粒(<1μm)含量用吸管法测定;土壤全镍用王水—高氯酸消化,活性镍以0.05mol/L CaCl₂提取,原子吸收分光光度计测定。结果列于表1。

1.2 试验方法

试验在室内进行,于8×φ7cm塑料杯中,放入过2cm筛风干土200g,施入50μgNi/g土(以NiSO₄·6H₂O作镍源),同时,每杯施加0.2mgN/g土(以CO(NH₂)₂供给)、0.1mgP₂O₅/g土(以KH₂PO₄供给)和

* 本工作是作者在西南农业大学时完成的,承青长乐教授指导,谨此致谢。

收稿日期:1996-03-23; 收到修改稿日期:1997-03-31

表1 供试土壤的主要性质

Table 1 The main properties of the tested soils

土壤 Soil	采集地 Locality	母质 Parent material	pH	CaCO ₃ (g/kg)	有机质 O.M. (g/kg)	粘粒 Clay ($<1\mu\text{m}$, g/kg)	CEC (cmol/kg)	全镍 Total Ni (mg/kg)	活性镍 Active Ni (mg/kg)
酸性紫色土									
A1	宜宾王场	白垩系夹关组	4.00	0	11.0	55.8	11.8	25.8	0.65
A2	乐山大佛	白垩系夹关组	5.62	0	9.50	53.0	10.7	32.1	0.40
中性紫色土									
N1	重庆北碚	侏罗系沙溪庙组	6.76	0	15.4	127	20.5	43.6	0.33
N2	重庆北碚	三迭系飞仙关组	7.45	1.30	18.1	109	24.5	74.8	0
石灰性紫色土									
C1	重庆巴南	侏罗系遂宁组	8.14	67.0	10.2	145	25.5	48.9	0
C2	遂宁联盟	侏罗系遂宁组	8.38	133.8	3.10	100	23.0	49.9	0

0.1mgK₂O / g 土(以 K₂SO₄补足所需量)。镍、肥料与土壤混匀后,置于 25 ± 1℃ 培养箱中,恒温湿润培养,重复 3 次。于处理后 6, 12, 24, 48, 96, 168, 336, 672 和 1344 小时时取样,立即以 0.05mol / L CaCl₂ (pH7.0)按 1:10 土液比恒温提取 2 小时,提取液中镍用原子吸收分光光度计测定。

1.3 动力学模型

本文采用表 2 中的动力学模型描述试验数据。

表2 几种动力学模型

Table 2 Several kinetic equations used in the study

模型名称 Model	线性化方程 Linearized equation
Elovich 方程	$y = a + b \ln t$
双常数速率方程	$\ln y = \ln(k y_0) + (1/m) \ln t$
抛物线扩散方程	$y = a + b t^{1/2}$
一级反应方程	$\ln y = \ln y_0 - kt$

注: y ——时间 t 天时土壤中活性镍量 ($\mu\text{g/g}$); y_0 ——时间 $t=0$ 天时土壤中活性镍量 ($\mu\text{g/g}$); a, b, m ——参数。

2 结果和讨论

土壤中原有镍由于长时间与土壤组分相互作用,已处于相对稳定状态^[2]。0.05mol/L CaCl₂ 对其提取量甚微(表 1)。因此,本文中活性镍的变化实际上是外源活性镍(水溶态)进入土壤后的变化情况。

2.1 土壤活性镍随时间的变化

土壤中活性镍(0.05mol/L CaCl₂ 可提取部分)随时间变化的曲线见图 1。

由图可见,水溶态镍进入土壤后,在开始的一周内下降最迅速,完成了下降总量的 80—90%,然后呈缓慢降低,6 种土壤的趋势一致。但其下降幅度在不同紫色土中有所不同,大小顺序基本为石灰性紫色土(C2 > C1) > 中性紫色土(N2 > N1) > 酸性紫色土(A2 > A1)。酸性紫色土(A1)在 150 天时活性镍尚占施入量的 52%,A2 土也近 20%,而石灰性紫色土仅 5% 左右。造成这种差异的原因,主要是土壤本身特性差别所致。石灰性紫

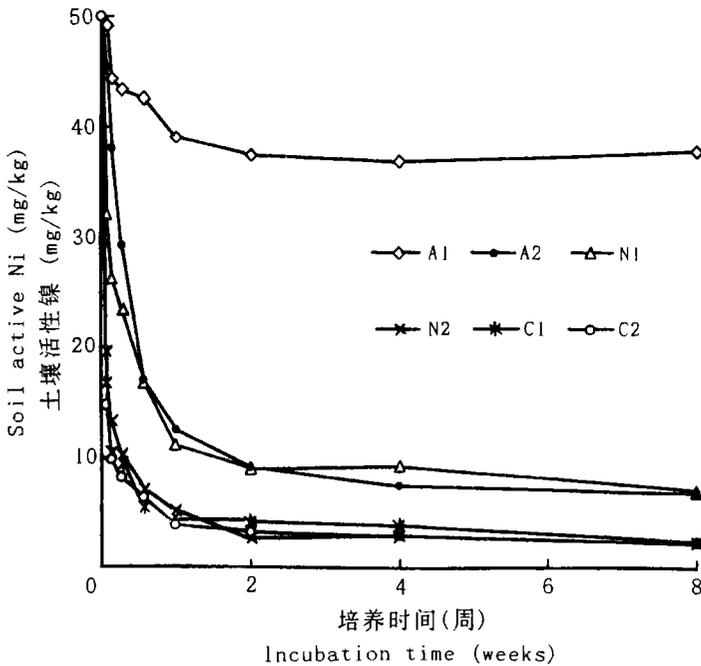


图 1 土壤活性镍随时间变化的曲线

Fig.1 The curves of changes in soil active Ni with time

色土含CaCO₃较高,其pH值在8.1以上。据研究^[3],Ni²⁺开始水解产生无定形沉淀的溶液pH为7.7,因此,可溶性Ni²⁺进入该土后将迅速水解并生成沉淀。这类反应瞬息即可完成。Harter(1983)在研究土壤pH对Pb、Cu、Zn和Ni吸附的影响时也指出,土壤pH大于7.0—7.5时,元素吸附量显著提高^[4]。故石灰性紫色土中活性镍降低迅速;然而,酸性紫色土pH小于6.0,该土壤活性镍的降低主要由土壤组分的吸附固定作用控制,此过程受pH、粘粒含量影响甚大,在土壤溶液pH小于7.0—7.5时,镍吸附能力(包括吸附容量和强度)随pH、CEC和粘粒含量降低而下降^[4-7]。本研究中,酸性紫色土不仅pH值低,而且粘粒含量、CEC也较石灰性紫色土低。所以,在同一时间内,酸性土壤中可溶性镍的比例将较石灰性土壤更大,因而其活性镍降低的速率较为缓慢。中性紫色土的性质介于前二者之间,其活性镍的变化也处于其间。

2.2 土壤活性镍变化的动力学模型拟合

对试验数据以4种常用的动力学模型进行拟合,其结果见表3。

由表3可以看出,土壤活性镍随时间的变化规律对一级反应方程和抛物线扩散方程的拟合度都不佳,一级反应方程的相关系数除N2土基本达显著水准外,其余都不显著;抛物线扩散方程的相关系数虽达到显著水准,但较Elovich和双常数速率方程的为低。Elovich方程和双常数速率方程的拟合性则较好,其相关系数都在0.85以上,其中又以双常数速率方程最好。这表明土壤中活性镍的衰减并非受扩散机制或其他单一机制所制约,而受较复杂的过程控制,因为Elovich方程和双常数速率方程描述的是包括一系列反应机制在内的动力学过程^[8,9]。故以下重点分析双常数速率方程的特性与应用。

表3 土壤活性镍变化的动力学模型拟合结果

Table 3 Fitness of data of changes in soil active Ni to kinetic equations

土壤 Soil	Elovich方程 Elovich equation			双常数速率方程 Two-constant rate equation			一级反应方程 First-order equation			抛物线扩散方程 Parabolic diffusion equation		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>k</i>	<i>m</i>	<i>r</i>	<i>y</i> ₀	<i>k</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
A1	45.9	-3.21	-0.9774	0.900	-5.18	-0.9726	4.85	0.03	-0.6075	47.1	-2.15	-0.9418
A2	35.6	-7.69	-0.8986	0.700	-3.14	-0.9183	14.6	0.02	-0.4538	35.8	-4.29	-0.7218
N1	27.8	-6.19	-0.9454	0.580	-2.77	-0.9827	25.5	1.27	-0.5797	28.7	-3.67	-0.8059
N2	10.4	-2.45	-0.9288	0.245	-2.45	-0.9793	41.4	3.45	-0.6365	10.8	-1.46	-0.7968
C1	8.67	-1.73	-0.8576	0.191	-2.50	-0.9425	42.5	0.002	-0.5851	8.9	-1.02	-0.7238
C2	11.2	-2.70	-0.9147	0.214	-2.44	-0.9826	40.9	0.003	-0.5925	11.4	-1.56	-0.7623

注: 1. $n=10$; $r_{0.05}=0.632$; $r_{0.01}=0.765$. 2. 双常数速率方程中 $y_0=50\mu\text{gNi/g土}$.

双常数速率方程为一经验式, 参数 k 反映了动力学过程的速率^[8], 对于土壤中重金属活性的衰减过程而言, k 值小者, 表明其活性随时间降低较快。相反, k 值大者, 其活性随时间降低较慢, 因而将会在较长时间内保持较高的活性水平。方程参数 m 则反映了过程的控制机理^[8], 因本研究讨论的是土壤镍活性降低规律, 故参数 m 为负值。石灰性紫色土 (C1、C2) 和中性紫色土 (N2) 的 m 值较为接近, 其绝对值较小, 看来它们的活性镍动态可能受同一机理控制; 而酸性紫色土 (A1) 的 m 绝对值较大, 显然它受另一不同的机理控制。中性紫色土 (N1) 和酸性紫色土 (A2) 的 m 值介于前二者之间, 可能, 它们的活性镍降低机理兼具前两类。

2.3 模型参数与土壤性质的关系

既然参数 k 可反映动力学过程的速率, 即土壤活性镍随时间而降低的快慢, 而土壤活性镍的降低是由于镍与土壤组分相互作用所致, 因此, 土壤组分和性质与活性镍变化的动力学参数 k 有着密切关系 (表 4)。pH 值、CEC 与参数 k 间的负相关性达极显著水准。这表明土壤 pH 值和 (或) CEC 低时, k 值大, 活性镍降低速率慢, 即在一定时间内镍活性较高。因此, pH、CEC 在影响土壤中镍活性方面有重要作用。 m 值仅与土壤 pH 值有极显著的相关关系。pH 值是许多土壤化学因素的综合指标, 它的改变意味着土壤其它性质 (如 CEC、粘粒、 CaCO_3 等) 的改变, 因而它是土壤众多因子中最主要的因素。

表4 双常数速率方程参数与土壤性质的关系

Table 4 The correlation coefficients (r) between parameters from two-constant rate equation and soil properties

参数 Parameter	pH值 pH value	CaCO_3	有机质 O.M.	粘粒 Clay	CEC
k	-0.9672	-0.6441	0.1015	-0.7439	-0.9219
m	0.9174	0.4221	0.0147	0.6836	0.7416

注: $n=6$; $r_{0.01}=0.917$; $r_{0.05}=0.811$.

2.4 模型的应用探讨

2.4.1 参数 k 与土壤镍向植物体的迁移性 前已述及, 双常数速率方程参数 k 反映了动力学过程的速率, k 值愈大者, 土壤活性镍降低过程的速率愈慢, 显然, 土壤镍向植物体的

迁移量就较多;反之, k 值愈小者,土壤镍向植物体的迁移量则少。本文以“迁移系数”表征土壤镍向植物体的迁移能力,其计算公式如下:

$$\text{迁移系数}(Tc) = \frac{\text{植物体中镍浓度增量}(\text{mg/kg})}{\text{土壤中镍浓度增量}(\text{mg/kg})} \quad (1)$$

计算迁移系数的数据引自本人的研究结果¹⁾。计算结果表明,各土壤的动力学参数 k 与相应的迁移系数(Tc)之间呈极显著正相关($r=0.9923^{**}$, $n=6$)。这就证实了上述推论。就不同时间下土壤镍迁移系数的变化而言,参数 k 值为0.900、0.580和0.191的三种不同土壤,其镍迁移系数在同一时段内下降率分别为28%、52%和84%,这同样说明 k 值大的土壤,其活性镍衰减较慢,从而导致镍迁移系数随时间延长而下降也较缓慢。因此,这类土壤一旦被重金属污染,其自净作用是很弱的。

2.4.2 模型的实际应用 上述结果表明,土壤中活性镍的变化动态可用双常数速率方程加以描述。该方程形式为:

$$\ln y = \ln(ky_0) + (1/m) \ln t \quad (2)$$

或

$$y = ky_0 t^{1/m} \quad (3)$$

此方程至少有两个用途,现讨论如下:

应用之一: y 是经过时间 t 天后土壤中活性镍量。如果以毒性临界状态值作为 y ,与 k 、 m 一并代入上式,可求得 y_0 ,这个 y_0 则就是 t 日之前某土壤中允许输入的活性镍量的估计值,即毒性临界添加量。应用结果见表5。

表5 各土壤镍毒性临界添加量(y_0)的估计值

Table 5 The estimated values of critical addition of Ni toxicity in different soils (y_0)

土壤 Soil	动态方程 Kinetic equation	镍毒性临界状态值 ^[1] Critical toxic level for Ni (mg/kg)	y_0 估计值(mg/kg) Estimated y_0	
			7天 7 days	150天 150 days
A1	$y=0.900y_0t^{-1/5.18}$	11.4	19(20)	33(32)
A2	$y=0.700y_0t^{-1/3.14}$	11.4	30(-)	80(80)
N1	$y=0.580y_0t^{-1/2.77}$	11.4	40(45)	120(105)
N2	$y=0.245y_0t^{-1/2.45}$	11.4	103(-)	359(-)
C1	$y=0.191y_0t^{-1/2.50}$	1.2	14(22)	46(40)
C2	$y=0.214y_0t^{-1/2.44}$	1.2	12(-)	44(45)

注:括号内数字为 y 实验值,引自文献[1];“-”表示无实验值。

可以看出,除C1土在7天时例外,其余土壤在不同时间下 y_0 的估计值与实验值吻合得很好。表明土壤活性镍变化的动力学模型具有很好的实用性。

应用之二:已知 y_0 并将 k 、 m 一并代入方程,则可对某时间后土壤活性镍水平作出估计,从而知晓镍对生态环境危害的大小,进而可作出调控决策。例如,中性紫色土(N1)施入50mg/kg水溶性镍在7天之后,活性镍为15mg/kg左右,这时栽种莴笋,其生长发育将受

1) 涂从, 1995: 土壤镍生物活性的追踪研究。西南农业大学博士学位论文。

到镍危害, 因该土壤镍毒性临界状态值为 $11.4\text{mg/kg}^{[1]}$, 实际结果是莴笋较对照减产 12%。而经过 150 天后, 该土壤活性镍降至 4.8mg/kg (土壤活性镍实际水平为 5.5mg/kg), 此时栽种莴笋, 镍已不再对其构成危害 (实际情形是莴笋尚有少许增产, 约 3%)。

需要指出的是, 这仅仅是在室内和盆栽条件下进行的尝试, 所以试验尚需在田间条件下加以进一步验证与完善。

参 考 文 献

1. 涂从, 青长乐, 牟树森. 紫色土镍对莴笋的毒性临界状态值研究. 农业环境保护, 1995, 14 (6): 270—273
2. Tu, C. Distribution and transformation of native and added Ni fractions in purple soils from Sichuan Province. *Pedosphere*, 1996, 6(2): 183—192
3. 印永嘉. 大学化学手册. 山东科技出版社, 1985, 404.
4. Harter, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1983, 47(1): 47—51
5. Basta, N. T., Tabatabai, M. A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Sci.*, 1992, 153(3): 195—204
6. Korte, N. E., Skopp, J., Fuller, W. H., Niebla, E. E. Alesii, B. A. Trace element movement in soils: Influence of soil physical and chemical properties. *Soil Sci.*, 1976, 122(6): 350—359
7. Sanders, J. R., Adamis, T. MCM. The effects of pH and soil type on concentration of zinc, copper and nickel extracted by calcium chloride from sewage sludge-treated soils. *Environ. Poll., Series A*, 1987, 43(3): 219—228.
8. 涂从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用. 热带亚热带土壤科学, 1994, 3(3): 175—182
9. Aharoni, C., Sparks, D. L., Levinson, S., Ravina, I. Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, 55(5): 1307—1312

KINETICS OF ACTIVE Ni CHANGES IN SOILS AND ITS APPLICATION

Tu Cong

(LMCP, Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008)

Summary

The kinetics of changes in active Ni (0.05mol/L CaCl_2 -extractable Ni) in six different soils was studied in laboratory. Two-constant rate equation, $y = ky_0 t^{-1/m}$, could well describe the changing process of active Ni over time. The parameter k could represent the change rate. The higher the k value, the slower the active Ni changed. The parameter k was negatively correlated with soil pH and CEC, but positively with the transfer coefficient (T_c) of Ni from soil to plant. In addition, the practical application of this equation are discussed as well.

Key words Active Ni, Kinetics, Soil